

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **80106810.7**

(51) Int. Cl.³: **C 09 D 3/82**
C 08 L 83/06, C 08 G 77/20

(22) Anmeldetag: **05.11.80**

(30) Priorität: **17.11.79 DE 2946474**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.81 Patentblatt 81/23

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Jaeckel, Klaus-Peter, Dr.**
Feuerbachstrasse 21
D-6703 Limburgerhof(DE)

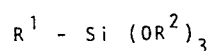
(72) Erfinder: **Heil, Guenter, Dr.**
Dirmsteiner Weg 41
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Spoor, Herbert, Dr.**
Woogstrasse 44
D-6703 Limburgerhof(DE)

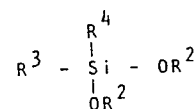
(54) **Härtbare Überzugsmittel und Verfahren zur Herstellung kratzfester Überzüge auf Kunststoffen.**

(57) Die Erfindung betrifft härtbare Überzugsmittel, ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Überzüge auf Kunststoffen sowie nach diesem Verfahren überzogene Gegenstände.

Diese Überzugsmittel sind Polykondensationsprodukte aus einem mindestens zwei C-C-Doppelbindungen und mindestens eine Hydroxi- oder Alkoxigruppe pro Molekül enthaltenden Umsetzungsprodukt aus einem olefinisch ungesättigten Silan mit mindestens 2 Hydroxi- oder Alkoxigruppen, dessen olefinisch ungesättigter organischer R¹ über eine C-Si-Bindung gebunden ist, und einem hydroxylgruppenhaltigen α,β -olefinisch ungesättigten Monomeren, einem olefinisch ungesättigten Silan der allgemeinen Formel



wobei R¹ für einen über eine C-Si-Bindung an das Si-Atom gebundenen Vinyl- oder (Meth)Acrylsäure-alkyl-esterrest und R² für Wasserstoff oder einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest stehen, einem gesättigten Silan der allgemeinen Formel



wobei R³ und R⁴ für gesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffreste stehen und

gegebenenfalls einem epoxidgruppenhaltigen Silan mit Hydroxi- oder Alkoxigruppen, wobei dieses Polykondensationsprodukt zusätzlich ein olefinisch ungesättigtes Umsetzungsprodukt aus (Meth)Acrylsäure und Polyalkoholen bzw. Polyetherolen enthalten kann.

Dieses Überzugsmittel wird zur Herstellung kratzfester Überzüge auf Kunststoffoberflächen verwendet.

Härtbare Überzugsmittel und Verfahren zur Herstellung
kratzfester Überzüge auf Kunststoffen

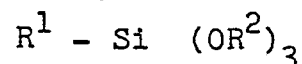
- Die vorliegende Erfindung betrifft härtbare Überzugsmittel
- 5 auf Basis olefinisch ungesättigter Polysiloxane, Verfahren zur Herstellung kratzfester Überzüge auf Kunststoffen unter Verwendung dieser Überzugsmittel sowie nach diesem Verfahren beschichtete Kunststoffe.
- 10 Aus der DE-AS 19 57 357 sind Reaktionsprodukte aus ungesättigten Siloxanen mit olefinisch ungesättigten Epoxidharzen und/oder olefinisch ungesättigten Diurethanen und deren Härtung mit Elektronenstrahlen bekannt.
- 15 Weiterhin ist ein ähnlich aushärtbares System in der DE-AS 19 57 358 beschrieben, das aus einem olefinisch ungesättigten Siloxan und einem α,β -olefinisch ungesättigten Polyester besteht. Die Filme sind gut ausgehärtet und witterungsbeständig, entsprechen jedoch in Abrieb- und
- 20 Kratzfestigkeit keinesfalls den Anforderungen. So werden u.a. von den ausgehärteten Filmen Bleistifthärten von 9 H gefordert, die, wie Beispiel 1 der DE-AS 19 57 358 zeigt (Bleistifthärte H), von den vorbeschriebenen Überzügen bei weitem nicht erreicht werden.
- 25 Das Ziel der vorliegenden Erfindung war es, Überzugsmittel insbesondere für Kunststoffe wie Polymethylmethacrylat, Polycarbonate, Polystyrol, Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate und Polyvinylchlorid zu entwickeln, die neben einer guten Haftung, Transparenz und einem guten Verlauf eine ausgezeichnete Abrieb- und Kratzfestigkeit aufweisen. Die mechanische Beanspruchbarkeit der Kunststoffoberfläche sollte durch diese Überzüge deutlich verbessert werden, wodurch transparente Kunststoffe als
- 35 Ls/BL

Glasersatz vornehmlich in der Automobilindustrie Verwendung finden könnten.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind härtbare Überzugsmittel auf Basis olefinisch ungesättigter Polysiloxane, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das olefinisch ungesättigte Polysiloxan ein Polykondensationsprodukt ist aus

10 a) 1 bis 40 Gew.% eines mindestens zwei C-C-Doppelbindungen und mindestens eine Hydroxi- und/oder Alkoxygruppe pro Molekül enthaltenden Umsetzungsprodukts aus einem olefinisch ungesättigten Silan mit mindestens 2 Hydroxi- oder C₁-C₄-Alkoxygruppen, dessen
15 olefinisch ungesättigter organischer Rest über eine C-Si-Bindung gebunden ist, und einem hydroxylgruppenhaltigen α,β -olefinisch ungesättigten Monomeren;

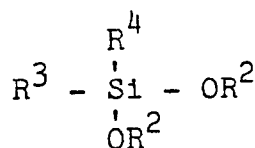
20 b) 20 bis 80 Gew.% eines olefinisch ungesättigten Silans der allgemeinen Formel



25 wobei R¹ für einen über eine C-Si-Bindung an das Si-Atom gebundenen Vinyl- oder (Meth)Acrylsäure-C₂-C₈-alkyl-esterrest und R² für Wasserstoff oder einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen;

30 c) 5 bis 55 Gew.% eines gesättigten Silans der allgemeinen Formel

35



- 5 wobei R² die oben angegebene Bedeutung hat, R³ und R⁴ untereinander gleich oder verschieden sind und für gesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls C₁-C₄-alkylsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffatomen stehen, und
- 10 d) 0 bis 30 Gew.% eines epoxidgruppenhaltigen Silans mit mindestens 2 Hydroxi- oder C₁-C₄-Alkoxigruppen;
- 15 sowie derartige härtbare Überzugsmittel, die zusätzlich ein olefinisch ungesättigtes Umsetzungsprodukt aus (Meth)-Acrylsäure und Polyalkoholen bzw. Polyetherolen in einem bis 8fachen Überschuß, bezogen auf die Gewichtsmenge des Polykondensats, enthalten.
- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Überzüge auf Kunststoffoberflächen, wobei die erfindungsgemäßen härtbaren Überzugsmittel in üblicher Weise auf Kunststoffoberflächen aufgebracht und mittels ionisierender Strahlung, durch
- 25 Wärmeeinwirkung in Gegenwart radikalliefernder Initiatoren oder Initiatorsystemen, oder durch Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart üblicher Photoinitiatoren gehärtet werden.
- 30 Erfindungsgemäß werden ferner Gegenstände aus Kunststoff, die nach diesem Verfahren überzogen sind, beansprucht.

Mit den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln gelingt es nach Härtung durch ionisierende Strahlung, UV-Strahlung oder

Wärmeeinwirkung überraschenderweise auf Kunststoffen transparente, gut haftende, sehr harte Überzüge mit ausgezeichneter Abrieb- und Kratzfestigkeit herzustellen.

- 5 Zu den Aufbaukomponenten der erfindungsgemäßen Überzugsmittel ist im einzelnen folgendes auszuführen.

Das olefinisch ungesättigte Polysiloxan ist ein Polykondensationsprodukt aus den Komponenten (a), (b), (c) und
10 gegebenenfalls (d).

- (a) Als mindestens zwei C-C-Doppelbindungen und mindestens eine Hydroxi- und/oder Alkoxigruppe pro Molekül enthaltende Umsetzungsprodukte aus einem olefinisch ungesättigten Silan mit mindestens 2 Hydroxi- oder C₁-C₄-Alkoxigruppen, dessen olefinisch ungesättigter organischer Rest über eine C-Si-Bindung gebunden ist, und einem hydroxylgruppenhaltigen α,β -olefinisch ungesättigten Monomeren eignen sich z.B. Umsetzungsprodukte aus Hydroxialkyl(meth)acrylaten mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, wie Hydroxiethyl(meth)acrylat oder 2-Hydroxipropyl(meth)acrylat und einem olefinisch ungesättigten Silan, dessen olefinisch ungesättigter organischer Rest über eine C-Si-Bindung gebunden ist und das mindestens 2 Hydroxi- oder Alkoxigruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxiest enthält.

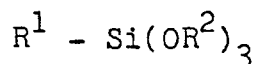
Die zur Herstellung der Komponente (a) geeigneten olefinisch ungesättigten Silane enthalten als olefinisch ungesättigte Reste beispielsweise Vinyl-, Acryloxialkyl-, Methacryloxialkylreste jeweils mit 2 bis 6 vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest sowie als Alkoxigruppen solche mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2 Kohlenstoffatomen.

Beispiele von zur Herstellung der Komponente (a) besonders geeigneten olefinisch ungesättigten Silanen sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan und γ -Methacryloxypropyltriethoxysilan.

Zur Herstellung der Komponente (a) wird das olefinisch ungesättigte Silan mit dem Hydroxialkyl-(meth)acrylat im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2 (Silan : Hydroxiacrylat) umgesetzt. Diese Reaktion wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 65 bis 170, vorzugsweise 80 bis 150°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie Toluol oder Xylol und Veresterungskatalysatoren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Tetraisopropyltitanat u.a. durchgeführt.

Komponente (a) wird zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polykondensationsproduktes in Mengen von 1 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.%, bezogen auf die Summe der Prozentzahlen von (a) + (b) + (c) + (d) eingesetzt.

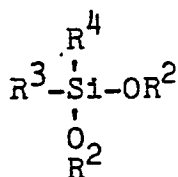
(b) Geeignete olefinisch ungesättigte Silane der allgemeinen Formel



wobei R^1 für einen über eine C-Si-Bindung an das Si-Atom gebundene Vinyl- oder (Meth)acrylsäure-C₂-C₈-alkylesterrest und R^2 für Wasserstoff oder einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome stehen sind z.B. Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan und γ -Methacryloxypropyltriethoxysilan, hiervon bevorzugt Vinyltriethoxysilan und γ -Methacryloxypropyltri-methoxysilan..

Komponente (b) wird zur Herstellung des erfindungs-
gemäßen Polykondensationsproduktes in Mengen von 20
bis 80, vorzugsweise 35 bis 70 Gew.%, bezogen auf die
Summe der Prozentzahlen von (a) + (b) + (c) + (d)
eingesetzt.

(c) Geeignete gesättigte Silane der allgemeinen Formel



wobei R^2 die oben angegebene Bedeutung hat, R^3 und R^4
untereinander gleich oder verschieden sind und für
gesättigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlen-
stoffatomen oder, gegebenenfalls C_1 - C_4 -alkylsubstitu-
ierte, aromatische Kohlenwasserstoffreste stehen, sind
beispielsweise Dimethyldimethoxisilan, Dimethyldi-
ethoxisilan, Dimethyldibutoxisilan, Diphenyldimethoxi-
silan, Diphenyldiethoxisilan und Diphenyldibutoxi-
silan. Besonders bevorzugt ist Dimethyldibutoxisilan.
Komponente (c) bewirkt infolge ihrer Bifunktionalität
einen gezielten linearen Aufbau des erfindungsgemäßen
Polykondensationsproduktes und wird in einer Menge von
5 bis 55, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.%, bezogen auf
die Summe der Prozentzahlen von (a) + (b) + (c) + (d)
eingesetzt.

(d) Als epoxidgruppenhaltige Silane mit mindestens 2 Hy-
droxi- oder Alkoxigruppen kommen beispielsweise γ -Gly-
cidoxipropyltrialkoxisilane mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atome enthaltenden Alkoxigruppen, wie γ -Glycidoxi-

yltrimethoxisilan, γ -Glycidoxipropyltriethoxisilan, γ -Glycidoxipropyltributoxisilan, β -(3,4-Epoxicyclohexyl)ethyltrialkoxisilan mit 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoxigruppen, wie β -(3,4-Epoxicyclohexyl)ethyltrimethoxisilan, -triethoxisilan, -tributoxisilan und Mischungen dieser Verbindungen in Frage. Bevorzugt als Komponente (d) ist γ -Glycidoxipropyltrimethoxisilan.

10 Komponente (d) kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polykondensationsprodukte in Mengen von 0 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.%, bezogen auf die Summe der Prozentzahlen von (a) + (b) + (c) + (d) verwendet werden. Die Mitverwendung der Komponenten (d) trägt zur Verbesserung der Haftfestigkeit der Überzüge auf dem Substrat bei.

20 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel werden die Komponenten (a) bis (d) zweckmäßigerweise in Gegenwart von mindestens 5fachem molaren Überschuß an Wasser säurekatalysiert cokondensiert, wobei zunächst das gesamte Reaktionsgemisch ca. 4 bis 8 Stunden auf 50 bis 80°C erhitzt und anschließend der entstandene Alkohol als Alkohol-Wasser-Azeotrop teils bei Normaldruck, teils unter vermindertem Druck abdestilliert wird.

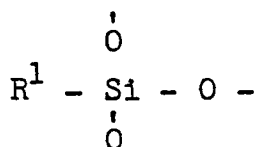
30 Als saure Katalysatoren eignen sich die für Kondensationsreaktionen üblichen organischen und anorganischen Verbindungen, wie p-Toluolsulfonsäure, hypophosphorige Säure, Vanadinpentoxid, Antimontrioxid, Salzsäure, Schwefelsäure.

35 Das entstandene erfindungsgemäße Polykondensat kann sowohl unverdünnt als auch in Lösung weiterverarbeitet

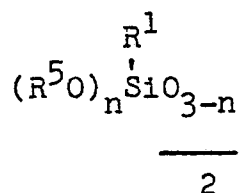
werden. Als organische Lösungsmittel eignen sich insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone, Alkohole oder deren Gemische, sofern sie das zu überziehende Kunststoffsubstrat nicht angreifen. Besonders
 5 geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie i-Propanol und n-Butanol.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxane enthalten die in den folgenden Formeln aufgeführten Einheiten:

10

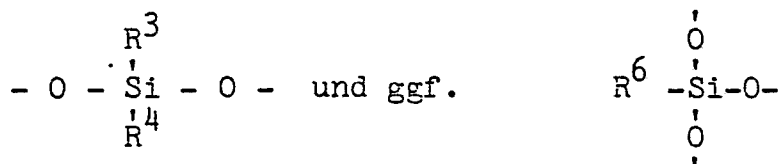


15



20

25



30

wobei $n = 1$ oder 2 ist, R^1 , R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben, R^5 für α, β -olefinisch ungesättigte organische Esterradikale der (Meth)Acrylsäure mit 2 bis
 8 C-Atomen enthaltenden Diolen und R^6 für epoxidgruppenhaltige organische Etherradikale mit einer Glycidylgruppe und einem 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Etherrest stehen.

35

Die erfindungsgemäßen Polykondensate weisen im allgemeinen Molekulargewichte zwischen 500 und 10 000, vorzugsweise zwischen 800 und 3 000 auf.

5 Als Vernetzerkomponente können dem erfindungsgemäßen Polysiloxan mehrfach olefinisch ungesättigte Monomere zugesetzt werden, beispielsweise solche, die man durch Umsetzung von (Meth)Acrylsäure mit Polyolen bzw. Polyetherolen erhält. Bevorzugte Monomere dieser Art sind
10 Ethylenglykol-, Propandiol-, Butandiol-, Diethylenglykol-, Triethylenglykol-, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat; Besonders bevorzugt sind Butandioldiacrylat und Tetraethylenglykoldiacrylat.

15 Diese zusätzlichen Vernetzerkomponenten können mit den erfindungsgemäßen olefinisch ungesättigten Polysiloxanen in bis zu achtfachem Überschuß, vorzugsweise 1 bis 6-fachem Überschuß bezogen auf Polysiloxan kombiniert werden.

20 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel eignen sich zur Herstellung kratzfester Überzüge auf Kunststoffoberflächen, wie auf Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polystyrol, SAN (= Styrol/Acrylnitril)-Copolymerisaten und Polyvinylchlorid.

25 Die Überzugsmittel werden durch übliche Applikationsverfahren wie Spritzen, Rakeln oder Tauchen auf das zu lackierende Substrat aufgebracht, wobei die Schichtdicke aus wirtschaftlichen Gründen 50 µm nicht überschreiten
30 sollte.

Die Aushärtung der Lackfilme erfolgt bevorzugt mit Hilfe ionisierender Strahlung, vorzugsweise in Form von Elektronenstrahlen mit einer Durchschnittsenergie von 100 000

35

bis 250 000 Elektronenvolt. Die Gesamtdosierung dieser Strahlung liegt im allgemeinen zwischen 3 und 20 Mrad.

5 Als Strahlungsquellen kommen die für die Elektronenstrahlhärtung von Lacken üblicherweise verwendeten in Frage.

10 Auch energiereiches Licht (UV-Strahlen) in Kombination mit üblichen Photoinitiatoren wie Benzophenon, Benzildimethylketal, 2-Hydroxi-2-methyl-propiophenon, Thioxanthon und dessen Derivate, Benzoinalkyläther sowie Kombinationen dieser Photoinitiatoren mit Synergisten (z.B. tert. Amine) kann die Vernetzungsreaktion zur Härtung der erfindungsgemäßen Überzüge initiieren.

15 Die erfindungsgemäßen Überzüge können aber auch thermisch in Gegenwart radikalliefernder Initiatoren oder Initiatorsysteme, z.B. durch peroxidisch initiierte Polymerisation gehärtet werden. Als Peroxide sind besonders solche
20 bevorzugt, die bei einer Temperatur von 60 bis 120°C Halbwertszeiten von maximal 1 Stunde haben und darüber hinaus neben der Vernetzung des Lackfilmes auch Pfropfreaktionen des Überzuges mit dem Substrat ermöglichen. Als bevorzugte Peroxide können tert. Butylperbenzoat,
25 tert. Butylperoctoat, Cyclohexanonperoxid und tert. Butylperpivalat eingesetzt werden. Der Luftsauerstoff kann durch Zusatz von Cobaltsalzen wie Cobaltoctoat, Cobaltnaphtenat u.a. komplex gebunden werden, so daß seine inhibierende Wirkung auf die Vernetzungsreaktion
30 stark reduziert wird. Darüber hinaus beschleunigen Cobaltsalze durch Komplexbildung den Zerfall des peroxidischen Initiators. Die Härtungstemperaturen liegen zwischen 60 und 120°C. Besonders bevorzugt ist der Temperaturbereich von 80 bis 100°C. Die Härtungszeit beträgt
35

maximal 2 Stunden und ist abhängig von der zugesetzten Menge des Cobaltsalzes.

- Die Kunststoffoberflächen werden zweckmäßigerweise vor dem Lackieren sorgfältig gereinigt und getrocknet. Hierzu können die Platten z.B. zunächst mit spülmittelhaltigem Wasser gewaschen, anschließend mit Alkohol oder anderen organischen Lösungsmitteln, die die Kunststoffoberfläche nicht angreifen, von organischen Verunreinigungen befreit und danach 30 Minuten bei 50°C getrocknet werden. Die so gereinigten Platten lagert man zweckmäßig bis zur Verarbeitung in einem Exsikator oder ähnlichen Behältern.
- In den folgenden Beispielen werden die erfindungsgemäßen Überzüge näher erläutert. Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente sind Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

I. Herstellung der Komponente (a):

Beispiel 1

- 56,1 Teile Vinyltrimethoxisilan (VTMO) und 43,9 Teile Hydroxiethylacrylat (HEA) werden unter Rühren in Gegenwart von 0,5 % p-Toluolsulfonsäure und 0,1 % Methylhydrochinon 3 Stunden auf 120°C erhitzt. Das dabei entstandene Methanol wird zunächst bei Normaldruck, danach unter leichtem Vakuum über eine Destillationsvorrichtung mit Füllkörperkolonne abdestilliert. Durch weitere Reduzierung des Druckes auf ca. 10 Torr entfernt man anschließend die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte aus dem Reaktionsgemisch.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 46 Teile VTMO und 54 Teile HEA kondensiert.

5

Beispiel 3

39 Teile VTMO und 61 Teile HEA werden in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise umgesetzt.

10

Beispiel 4

53,2 Teile VTMO und 46,8 Teile Hydroxipropylacrylat (HPA) werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, umgesetzt.

15

Beispiel 5

Analog Beispiel 1 kondensiert man 43,2 Teile VTMO mit 56,8 Teilen HPA.

20

II. Herstellung der erfindungsgemäßen Polykondensationsprodukte:

Beispiel 6 - 15

25

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Monomerkombinationen der Beispiele 6 bis 15 werden wie folgt zu ungesättigten Polysiloxanen kondensiert.

30 Die Silane rührt man in Gegenwart von Wasser (10 molarer Überschuß) und unter Zusatz von 0,02 % Vanadinpentoxid 5 Stunden bei 50°C. Danach destilliert man den angefallenen Alkohol zusammen mit dem überschüssigen Wasser als Azeotrop bei einer Badtemperatur von 110°C ab, wobei gegen
35 Ende die Reaktion unter vermindertem Druck durchgeführt

wird. Das Reaktionsprodukt kann entweder unverdünnt oder
in 1-Propanol gelöst weiterverarbeitet werden.

5

10

15

20

25

30

35

Tabelle 1

Bsp. Nr.	MEMO ¹⁾	Monomere VTMO ²⁾	DMDBO ³⁾	GLYMO ⁴⁾	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5
6	66,4	-	27,3	-	6,3	-	-	-	-
7	62,5	-	25,7	-	11,8	-	-	-	-
8	66,4	-	27,3	-	-	-	6,3	-	-
9	55,9	-	23,0	-	-	-	21,1	-	-
10	66,4	-	27,3	-	-	-	-	6,3	-
11	62,5	-	25,7	-	-	-	-	11,8	-
12	38,7	-	31,8	8,6	-	20,9	-	-	-
13	66,4	-	27,3	-	-	-	-	-	6,3
14	-	54,2	37,3	-	-	-	-	8,5	-
15	-	44,0	30,4	18,7	-	-	-	6,9	-

1) γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan

2) Vinyltrimethoxysilan

3) Dimethyldibutoxisilan

4) γ -Glycidyoxypropyltrimethoxysilan

III Herstellung der Überzüge:

Beispiele 16 - 25

- 5 Die in den Beispielen 6 bis 15 beschriebenen Bindemittel wurden unverdünnt mit Tetraethylenglykoldiacrylat (TEGDA) in den in Tabelle 2 angegebenen Mischungsverhältnissen abgemischt. Jede Mischung rakelte man auf eine sorgfältig gereinigte Polymethylmethacrylat-Platte (=PMMA) auf, wobei die durchschnittliche Schichtdicke 20 μ m betrug. Die Härtung erfolgte in N_2 -Atmosphäre durch Elektronenstrahlen mit einer Gesamtdosis von 10,6 Mrad. Im Taber-Abraser-Test nach ASTM-D-1044 wurde die Kratzfestigkeit der Lackfilme geprüft. (Reibrollen: CS - 10F; Belastung je Reibrolle: 500 g, Zyklenzahl: 250). Zur Bestimmung der Kratzfestigkeit diente die Trübungsmessung nach ASTM-D-1003 mittels der Trübungsmeßgerätes AUX-10 der Fa. Gardner. Hierfür wurde der angekratzte Lackfilm samt Substrat in den Strahlengang eines parallelen Lichtstrahls gebracht und der prozentuale Anteil des um mehr als 4° von der Horizontalen abweichenden Streulichts nach Abzug des Nullwertes als Maß für die Kratzfestigkeit angegeben. Die Haftung bestimmte man durch die Gitterschnittmethode nach DIN 53 151, wobei abweichend von dieser noch zusätzlich die eingeritzten Quadrate mit Tesafilm überklebt und dieser ruckartig wieder entfernt wurde.

Die gemessenen Werte für Haftung und Kratzfestigkeit sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

	Bspr.-Nr.	Binde- mittel: aus Bsp.	Binde- mittel: 1) TEGDA	$\Delta\%$ Trübung	Haftung
5					
	16	6	1 : 5	0,9	0
	17	7	1 : 2	0,6	0
	18	8	1 : 3	0,6	0
10	19	9	1 : 3	0,6	0
	20	10	1 : 6	0,6	0
	21	11	1 : 2	0,5	0
	22	12	1 : 2	1,0	0
	23	13	1 : 3	0,8	0
15	24	14	1 : 4	1,0	0
	25	15	1 : 2	0,8	0

1) TEGDA = Tetraethylenglykoldiacrylat

20 Die gehärteten Lackfilme wurden von organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Aceton, Butylacetat, Butanol und Testbenzin auch nach 24 Stunden Einwirkung nicht angegriffen.

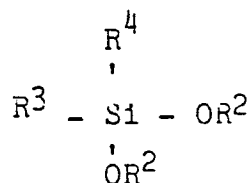
25 Beispiel 26

1 Teil des Polysiloxans aus Beispiel 10 wurde mit 1 Teil Tetraethylenglykoldiacrylat abgemischt. Zu dieser Mischung wurden 2 % Cyclohexanonperoxid und 2 % einer 1%igen Lösung von Cobaltoctoat in Styrol gegeben. Die Beschichtung der PMMA-Platte erfolgte durch Eintauchen des Substrats in die Lackmischung. Die Härtingszeit betrug 2 Stunden, die Härtingstemperatur 100°C. Man erhielt einen harten Überzug mit guter Kratzfestigkeit ($\Delta\%$ Trübung nach 250 Zyclen = 1,8).

h

Patentansprüche

1. Härtbare Überzugsmittel auf Basis olefinisch ungesättigter Polysiloxane, dadurch gekennzeichnet, daß
 5 das olefinisch ungesättigte Polysiloxan ein Polykondensationsprodukt ist aus
- a) 1 - 40 Gew.% eines mindestens zwei C-C-Doppelbindungen und mindestens eine Hydroxi- und/oder Alkoxygruppe pro Molekül enthaltenden Umsetzungsproduktes aus einem olefinisch ungesättigten Silan mit mindestens 2 Hydroxi- oder Alkoxygruppen, dessen olefinisch ungesättigter organischer Rest über eine C-Si-Bindung gebunden ist, und einem hydroxylgruppenhaltigen α,β -olefinisch ungesättigtem Monomeren;
- 10
- b) 20 - 80 Gew.% eines olefinisch ungesättigten Silans der allgemeinen Formel
- 15
- $$20 \quad R^1 - Si(OR^2)_3$$
- wobei R^1 für einen über eine C-Si-Bindung an das Si-Atom gebundenen Vinyl- oder (Meth)Acrylsäure- C_2-C_8 -alkyl-esterrest und R^2 für Wasserstoff oder einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen;
- 25
- c) 5 - 55 Gew.% eines gesättigten Silans der allgemeinen Formel
- 30



wobei R^2 die oben angegebene Bedeutung hat,
 R^3 und R^4 untereinander gleich oder ver-
schieden sind und für gesättigte Kohlenwasser-
stoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder
gegebenenfalls C_1 - C_4 -alkylsubstituierte aroma-
tische Kohlenwasserstoffreste stehen,
und

d) 0- 30 Gew.% eines epoxidgruppenhaltigen Silans
mit mindestens 2 Hydroxi- oder C_1 - C_4 -Alkoxigruppen.

2. Härtbare Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein olefinisch ungesättigtes Umsetzungsprodukt aus (Meth)Acrylsäure und Polyalkoholen bzw. Polyetherolen in einem bis 8fachen Überschuß, bezogen auf die Gewichtsmenge des Polykondensationsprodukts, enthalten.

3. Verfahren zur Herstellung kratzfester Überzüge auf Kunststoffoberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man die härtbaren Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2 in üblicher Weise auf Kunststoffoberflächen aufbringt und mittels ionisierender Strahlung, durch Wärmeeinwirkung in Gegenwart radikalliefernder Initiatoren oder Initiatorsysteme, oder durch Bestrahlung mit UV-Licht in Gegenwart üblicher Photoinitiatoren härtet.

4. Gegenstände aus Kunststoff, die nach einem Verfahren gemäß Anspruch 3 überzogen sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0029929

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 6810

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 1 957 356</u> (FORD-WERKE) * Patentanspruch 1 * -----	1	C 09 D 3/82 C 08 L 83/06 C 08 G 77/20
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 09 D 3/82 C 08 L 83/06 C 08 G 77/14 77/16 77/18 77/20 77/38 C 08 L 3/04
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 13-03-1981	Prüfer DEPIJPER	